

550,795

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

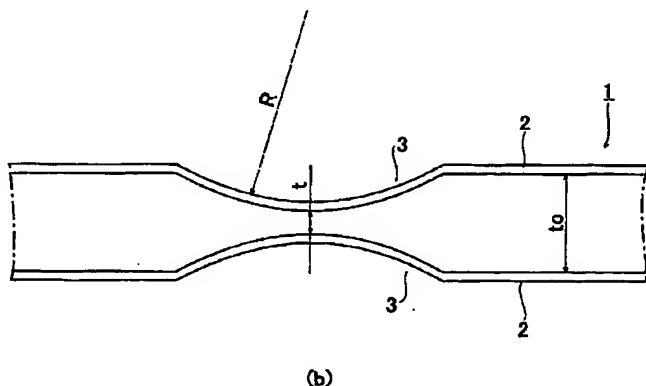
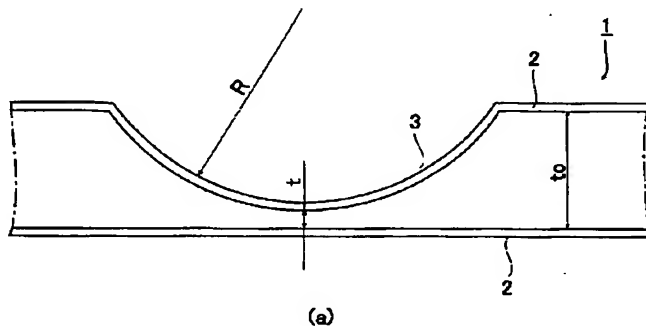
(10) 国際公開番号  
WO 2004/103836 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B65D 17/28, B32B 15/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007318
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-144986 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003) JP  
特願2003-144985 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保 啓 (KUBO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 小島 克巳 (KOJIMA, Katsumi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 岩佐 浩樹 (IWASA, Hiroki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: EASY-OPEN END AND LAMINATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: イージーオープンエンドおよびラミネート鋼板



(57) Abstract: An easy-open end which comprises a steel sheet and formed on at least one side thereof an about 10-30  $\mu$ m-thick coating film of a polyester resin having a 50% crystallization time of about 5 minutes or shorter and a coefficient of planar orientation of about 0.04 or lower and which has a groove for cutting which has a cross section having a radius of curvature of about 0.1 to 1 mm; and a laminated steel sheet for use in the easy-open end. This easy-open end can combine suitability for opening and no need of repair even when the residual score thickness is small.

(57) 要約: 本発明は、鋼板の少なくとも片面上に、1/2結晶化時間が約5分以下で面配向係数が約0.04以下のポリエステル樹脂の皮膜を厚さ約10~約30 $\mu$ mで有し、かつ断面形状が曲率で約0.1~約1mmである切断用の溝を設けたイージーオープンエンドおよびこれに用いるラミネート鋼板である。これにより、イージーオープンエンドは、スコア残厚を薄くても開口性と無補修化を両立できる。

WO 2004/103836 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## イージーオープンエンドおよびラミネート鋼板

## 技術分野

本発明は、金属容器の蓋、特に缶蓋の一部あるいはそのほぼ全面を人の指の力により容易に開口できる鋼板製のイージーオープンエンド、およびそれに使用されるラミネート鋼板に関する。

## 背景技術

イージーオープンエンドは、缶切等の治具を用いることなく人の指の力によって容易に開口できる蓋のことであり、その材料には、主としてアルミニウムが用いられてきている。飲料缶用であれ食缶用であれ、市場ではアルミニウム製のイージーオープンエンドが独占的である。むしろ、イージーオープン化の流れと相俟って、アルミニウム製イージーオープンエンドが増えてきている状況にさえある。この事はアルミニウム製イージーオープンエンドからラミネート鋼板製イージーオープンエンドに切り替えるメリットを市場が認めていない証左である。

鋼板製のイージーオープンエンドも、アルミニウム製のものとほぼ同様に製造できる。すなわち、材料金属板の上に、食品保護や防錆などの目的で樹脂フィルムを被覆した後、人の指で容易に開口できる程度の切断用の溝あるいは切り込み線（以下、スコアとも呼ぶ）をプレスによって設ければよい。しかし、該プレス工程で樹脂フィルムが破断し、蓋の一部に金属が露出することになる。アルミニウム製であれ鋼板製であれ、この露出部は経時的に発錆するが、鋼板製の蓋の方がアルミニウム製のものよりも錆びが目立ち易く、著しく商品価値を落としてしまう。そこで鋼板製のイージーオープンエンドは、該プレス工程後に、塗装による補修を行っている。塗装された鋼板自体は、素材としては安価である。しか

し、蓋加工後に補修塗装工程が必要となるため、経済的な負荷が大きくなってしまふ。これらの理由から積極的に鋼板が利用されない状況にある。

この様な背景のもと、蓋の加工法を工夫することと、その加工法に応じたラミネート鋼板を用いることで、鋼板製イージーオープンエンドの補修塗装の省略化が様々に試みられてきた。

特開平06-115546号公報では、ポリエステル樹脂を用い、従来のV字型スコアの加工法を工夫することで無補修化を試みている。特開平09-234534号公報では、樹脂層の厚さや破断伸びを規定する一方、スコア加工法を工夫している。特開平11-91775号公報では、スコア加工は曲面金型を用いる事で無補修化を試みている。

しかし、これらの鋼板製イージーオープンエンドの無補修化技術であっても、充填される缶の内容物、缶や蓋のデザイン、製缶や製蓋の方法、レトルト条件など、要求されるレベルによっては鋼板製イージーオープンエンドが適用できないものがあり、未だに十分とは言えない。

すなわち、①スコア加工によりスコア残厚を薄くすると、開口性（開缶性ともいう）は良くなるがフィルムが破断し易くなるので無補修化が困難になる。また、②ラミネートフィルム特有の問題として、レトルト処理時にフィルムが白化する現象がある事などが挙げられる。なお、本願で言うレトルト処理とは、内容物を熱で殺菌するために、内容物を充填した缶を高温の水蒸気などで加熱処理することである。

即ち、これら諸問題を解決する技術こそが市場から求められている。その技術を得ることで、安価なラミネート鋼板の本格的市場参入が可能となる。また、この事の意義は単に缶コストの低減に留まらない。オールスチール缶がリサイクルの観点で優れる事は言うまでもなく、スチール素材そのものがアルミニウムに比較して低環境負荷素材であるため、この素材移行は産業的にも意義が大きい。

本発明の目的は、前記諸問題を解決し、スコア残厚が薄くても開口性と無補修化を両立できる鋼板製イージーオープンエンド、およびその材料として好適なラ

ミネート鋼板を提供することにある。さらに、両性能に加えて、レトルト時の耐白化性にも優れた鋼板製イージーオープンエンドとその材料として好適なラミネート鋼板も提供する。

#### 発明の開示

すなわち本発明は、鋼板の少なくとも片面上に、1/2結晶化時間が約5分以下で面配向係数が約0.04以下のポリエステル樹脂の皮膜を厚さ約10～約30 $\mu$ mで有し、かつ断面形状が曲率で約0.1～約1mmである切断用の溝を設けたイージーオープンエンドである。

なお、該イージーオープンエンドは、前記ポリエステル樹脂が、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸と、エチレングリコールとの重合体、および/または、エチレングリコールおよびブチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のグリコールと、テレフタル酸との重合体であること、が好ましい。さらに、これらのいずれのイージーオープンエンドは、前記ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステルである方がより好ましい。

さらに、上記のいずれのイージーオープンエンドは、前記ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートの混合物であることが好ましい。

また、上記のいずれのイージーオープンエンドは、前記ポリエステル樹脂が、その多塩基酸成分の約94～約98モル%がテレフタロイル成分からなる共重合ポリエステルであることが好ましい。

さらに、上記のいずれのイージーオープンエンドは、前記ポリエステル樹脂が、テレフタル酸、イソフタル酸およびエチレングリコールとの共重合ポリエステルであることが好ましい。

また、本願では、上記のいずれのイージーオープンエンドと同じ要件を満たす、イージーオープンエンド用のラミネート鋼板の発明も提供する。

すなわち、切断溝の断面形状が、曲率0.1mm以上1.0mm以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋（イージーオープンエンド）に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、1/2結晶化時間が5分以下且つ面配向係数が0.04以下で、厚さ10～30 $\mu$ mのポリエステル樹脂からなることを特徴とするラミネート鋼板の発明である。

さらに、切断溝の断面形状が、曲率0.1mm以上1.0mm以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる共重合ポリエステル樹脂であり、前記ジカルボン酸成分のうち94モル%以上98モル%未満がテレフタル酸からなり、面配向係数が0.04以下であり、厚さ10～30 $\mu$ mの共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とするラミネート鋼板の発明も提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、曲面金型を用いて押圧加工されたイージーオープンエンドの切断溝部分の断面図で、(a)はラミネート鋼板の一方の面に切断溝が形成されている例、(b)はラミネート鋼板の両面に切断溝が形成されている例である。

#### 発明を実施するための最良の形態

発明者らの調査によると、イージーオープンエンドの開口性には切断溝の残厚が支配的に効いてくることが判明した。スコア残厚を薄くするほど開口性は良好になる。一方、スコア残厚を薄くすることはスコア加工の程度が厳しくなることを意味する。ラミネート鋼板にあつては、加工程度が厳しくなるとフィルムが破損しやすく耐食性が保ちにくくなり補修塗装が必要となってくる。従って、無補修化と開口性の両立とは、スコア残厚を薄くしてもフィルムが破損しないことである。なお、ラミネートとは、広義には、合板にすること、または、樹脂フィル

ム、アルミニウム箔あるいは紙などを重ねて貼り合わせることを意味する。本発明では、鋼板の少なくとも1面を樹脂フィルムで被覆することを言う。

これまでに、スコア加工法について様々な試みがされており、その加工に応じたフィルムが提案されてきていることを従来技術の項で触れた。

発明者等は、スコア加工法として、切断溝の断面形状が曲面で形成されるように、曲面金型を用いた押圧加工法を検討した。その結果、図1の(a)と(b)に示すように、前記缶蓋の表面および裏面の少なくとも一方に形成する切断溝の断面の曲率半径(R)を0.1~1mmの範囲内にすることで、スコア残厚を薄くしても樹脂フィルムの破損が大幅に改善されることを見出した(例えば、特開平11-91775号公報等)。なお、図1中の他の記号は、1はラミネート鋼板(スコア加工後)、2はラミネート樹脂層(両面型)、3は切断溝(スコア)、 $t$ はスコア残厚および $t_0$ は金属板の厚みを意味する。

そこで、発明者等は、前述の曲面金型による押圧加工においてフィルムの破損防止効果に優れるフィルムを種々検討し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、鋼板の少なくとも片面上に、1/2結晶化時間が約5分以下で面配向係数が約0.04以下のポリエステル樹脂の皮膜を厚さ約10~約30 $\mu$ mで有し、かつ断面形状が曲率で約0.1~約1mmである切断用の溝を設けたイージーオープンエンド、およびその材料であるラミネート鋼板である。

本発明で、切断溝の曲率半径(R)の下限を0.1mmと設定した。理由は、曲率半径が小さすぎるとフィルムに働く剪断力が大きくなる為である。一方、該曲率半径の上限を約1mmに設定したのは、これを超えると、加工量が大きくなる為である。即ち、加工によってスコア体積分の材料は周囲に流れる必要があり、これに伴い特にスコアと反対側のフィルムは伸ばされる事となる。両面の場合は双方に伸びる必要がある。この為、フィルムの伸び量が増加してフィルム破断が生じ易くなるからである。また、加工に要する力が大きくなる事も好ましくない。さらに、スコアの幅が広くなり過ぎるためデザイン的にも好ましくない。更に好適には、曲率半径が約0.25mm以上約0.5mm以下である事が望ましい。

曲率半径が0.25mm以上であれば、剪断的な力が弱められる。曲率半径が0.5mm以下では加工量が十分に小さく、フィルムの伸び量も十分に抑えられる。

なお、最小のスコア残厚は缶蓋のデザインなどに応じて適宜決めてよい。最小残厚が薄くなると開口性（開缶性）は良好になる。しかし、一方で、薄くなるほど、落下時の衝撃などによりスコア部での破断が生じ易くなる。また、同じ最小残厚でも、蓋のデザインによって開口力は増減する。タブが長いデザインのものは、この原理により開口力が小さくなる傾向にある。また、蓋の剛性が高いものほど、開口力は小さくなる傾向にある。これらの観点から、最小のスコア残厚は、一般的には30 $\mu$ m～90 $\mu$ mが良く、さらに好ましくは40 $\mu$ m～70 $\mu$ mが好い。

本発明者らは、この加工方法に対して好適なフィルム種としては、ポリエステル樹脂が良好で、特に面配向係数が小さく、結晶化速度が高いものが好適であることを見出した。このメカニズムの詳細は不明であるが、曲面金型により押圧する加工においては、面配向係数が小さいことで加工初期に伸びやすいこと、結晶化速度が高いことで加工時に結晶が並びやすいことが良好な加工性の発現に繋がると考えている。本発明では、面配向係数とは、フィルムの延伸面の屈折率からフィルムの厚さ方向の屈折率を差し引いた値と定義する。これは、延伸によって結晶化した結晶の延伸面方向の異方性を表現したものと言える。なお、屈折率は、従前のアッペ屈折計で測定できる。

フィルムの伸び性が高いことは高加工性の必要条件であるが、単に伸び性が高いだけでは高加工性に繋がらない。例えば、伸び性に優れるオレフィンの場合、スコア加工初期にフィルムが破断してしまうという傾向がある。これは破断強度が不足するためだと考えられる。即ち、スコア加工において、フィルムは押圧により伸ばされるだけでなく、金型と接する側のフィルムにはせん断応力も働く。仮に金型の先端が鋭角なV型だと仮定すると、スコア加工においては、せん断力が支配的となることは容易に想像がつく。本発明が曲面形状の金型を選定した理由は、このせん断応力を弱める為である。しかし、曲面形状と言え、金型による押圧加工は、フィルム面に対して垂直方向の加工であり、大きなせん断応力がか



かると考えられる。従って、伸び性に優れる反面、破断強度に乏しいオレフィン  
は加工初期の剪断応力によりフィルムが破断する。スコア加工に対しては、伸び  
性と破断強度のバランスが重要であると考えられる。

しかし、一般には伸び性の高い樹脂は強度に乏しく、強度が高い樹脂は伸び性  
に乏しい傾向があり、両特性は二律背反する関係にある。発明者等は、曲面金型  
による押圧スコア加工については、ポリエステル樹脂が前記2特性のバランスが  
最も良いことを見出した。また、ポリエステル樹脂においては面配向係数が小さ  
いものの方が特にバランスが良いことを見出し、かかる観点から、面配向係数を  
約0.04以下と規定した。

面配向係数が約0.04以下のポリエステルフィルムがラミネートされた鋼板  
を得るには、特段の制限は無い。例えば、以下の方法が挙げられる。すなわち、  
面配向係数が約0.04以下のポリエステルフィルムを、貼合、接着あるいは融  
着などの方法で鋼板上に設ける。あるいは樹脂チップを溶融させ、延伸せずに直  
接鋼板上に押し出すダイレクトラミネート法が適用できる。あるいは、面配向係  
数が約0.04超えのポリエステルフィルムを鋼板上に設ける際に、熱融解によ  
り面配向係数が約0.04以下になるように調整すればよい。

更に、曲面金型による押圧加工に対しては、結晶化速度の高い樹脂の方が加工  
性に優れることを見出した。このメカニズムは不明であるが、樹脂は結晶化する  
と一般的に体積が減少することと関連があると考えている。金型によって垂直方  
向に圧縮された樹脂は、結晶化による体積減少を伴いながら水平方向に伸びる。  
この時、体積減少が大きい方が、よりスムーズに変形できるのではないかと考え  
ている。いずれにしても、結晶化速度が1/2結晶化時間で約5分以下のものが  
加工性に優れたため、本発明では1/2結晶化時間を約5分以下に規定した。ま  
た、より好適には1/2結晶化時間が約3分以下である事が好ましいが、この範  
囲であれば、特にスコア加工性が良好である事が確認されている。さらに、1/  
2結晶化時間を約1分以下であると、後述するレトルト時の耐白化性が特段に向  
上することも付記しておく。

融点以上に保持された高分子溶融体を急激に融点以下の一定温度に移した場合、結晶化に伴って体積が減少（密度上昇）して行き、一定時間を経ると体積（密度）は一定となる。1/2 結晶化時間は、体積の減少が全減少分のちょうど半分になるまでの時間と定義される。即ち、時間が経過し、一定体積になった時の体積を  $V_{\infty}$ 、一定温度に移した直後の体積を  $V_0$  と定義すると、体積が  $(V_0 - V_{\infty}) / 2$  となるまでに要した時間が 1/2 結晶化時間となる。

ここで、1/2 結晶化時間は主として鋼板に被覆する前の樹脂により決定される為、1/2 結晶化時間が約 5 分以下のフィルムを適宜選定し、鋼板にラミネート、あるいは接着して所望のラミネート鋼板を得れば好い。

本発明のラミネート鋼板は、素材の各種表面処理鋼板の少なくとも片面に、接着、ラミネート等の方法により、本発明に適用されるポリエステル樹脂の被覆層を形成して製造できる。前述の表面処理鋼板としては、錫、亜鉛、ニッケル、クロム、あるいはそれらの合金を、1 種または 2 種以上、鋼板表面にめっきしたものや、更に、上層にクロメート処理やリン酸塩処理のような各種化成処理を施したものが好適である。

本発明においては、ポリエステル樹脂フィルムの厚さを約 10 ～ 約 30  $\mu\text{m}$  に限定した。10  $\mu\text{m}$  未満では製膜コスト高となる為であり、30  $\mu\text{m}$  を超えると、樹脂層の厚みの効果が飽和し、コストメリットが小さいためである。フィルム厚さについては、規定の範囲において、要求性能に応じたものを適宜選択すればよい。

本発明に適用されるポリエステル樹脂は、飽和ポリエステル樹脂であるのが好ましい。線状熱可塑性ポリエステルフィルムがより好ましい。

具体的には、多塩基酸としてテレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジカルボン酸と、エチレングリコールとの重合体を例示できる。さらに、多価アルコールとしてエチレングリコールおよびブチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のグリコールと、テレフタル酸との重合体も例示できる。これらの重合体は、単独重合体でも共重合体でも好い。

なかでも、ポリエチレンテレフタレートおよび共重合ポリエチレンテレフタレートは伸びと強度のバランスが良好で好適である。また、上記のポリエステル樹脂は、混合して用いることもできる。なかでも、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートを混合した樹脂は、伸びと強度のバランスが良好であり、結晶化速度が高いので好適である。なお、このような、エステル樹脂の混合物を用いると、エステル交換反応も起こることがあるが、本発明では、これらも発明範囲に含む。また、ポリエステル樹脂が、エチレングリコールおよびブチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のグリコールと、テレフタル酸との重合体である場合も、伸びと強度のバランスが良い為好適である。

さらに、本発明者らは、焼付け塗装や焼付け印刷などの熱処理工程後に製蓋加工が施された場合でも、フィルム破断を生じ難いイージーオープンエンドおよびそれに使用されるポリエステル樹脂ラミネート鋼板の開発にも成功した。

焼付け工程によって、フィルム内部には球晶と呼ばれる加工性を阻害する結晶が生ずることが知られている。球晶の生成に伴いスコア加工性は劣化するが、適切な共重合化率を選定する事で解決が図られる。

すなわち、上述した本発明のポリエステル樹脂の場合、それを構成する多塩基酸成分の約94～約98モル%がテレフタルロイル成分で占められている共重合ポリエステルであると、加工性が良好になることを見出した。該テレフタルロイル成分の比率を約98モル%以下にする事で球晶化の抑制が効果的となるが、該テレフタルロイル成分の比率が低すぎると結晶化速度が低くなる。この為、約94モル%以上が好適となる。

曲面金型による加工の場合、金型が深く入り込むに従って、樹脂層は伸ばされて薄くなり、同時に樹脂にかかるせん断応力成分が高くなって行く。樹脂層が薄くなるとせん断に対する耐力が低下し、これがせん断応力を下回ると破断が生じる。しかし、伸び性と強度は相反する性質である為、強度の高い樹脂を用いると伸び性が不足して破断する。このジレンマは樹脂フィルムの加工硬化特性に着目することで解決される。

加工により樹脂が薄くなると強度が低下し、せん断力によって破断しやすくなる傾向がある。一方で、加工を受けた樹脂は加工硬化により強度が上昇する傾向もある。従って、加工硬化の程度が大きい樹脂は、伸びた後にも強度低下しにくく、良好な加工性が期待できる。ポリエステルの場合、伸び性は面配向係数に依存するため面配向係数が小さいものが良い。このような観点から、本発明では面配向係数を0.04以下に規定した。また、加工による硬化性は、共重合樹脂の成分比率が単独重合体により近づくものほど大きい。よって、前述の共重合ポリエステルを構成する多塩基酸成分に占めるテレフタロイル成分の比率の下限值(約94モル%以上)は、この事を考慮して規定した。

次に、塗装工程(熱処理過程)を経て製蓋加工に供した場合、フィルムが劣化する問題について説明する。ポリエステル樹脂に熱処理を施した場合、球晶と呼ばれる加工性を阻害する結晶が成長する。本発明で規定する曲面金型による加工は、球晶の悪影響が比較的に発現し難い加工法であるが、ある程度の影響は受ける。球晶の生成は、ポリエステルが単独重合体に近いほど顕著となるので、共重合化の比率を制御する事で抑制した。本発明の曲面金型による加工に対しては、共重合ポリエステルを構成する多塩基酸成分に占めるテレフタロイル成分の比率を約98モル%以下に規定した共重合ポリエステルを用いる。これにより、球晶の生成を抑制し、熱処理後であっても良好な加工性が得られることを見出した。本発明でいう熱処理とは、焼付け塗装や焼付け印刷などの処理のことであり、通常約180~230℃程度の処理である。

このようなテレフタル酸を主体とする共重合ポリエステルでは、テレフタル酸以外の原料多塩基酸としては、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げる事ができる。さらに、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフエトエ酸、ヒドロキシビフェニルカ

ルボン酸などのオキシカルボン酸類も好適に用いることができる。なかでもイソフタル酸である場合、フィルムの伸び性と強度のバランスが優れるのでより好ましい。

レトルト処理は缶詰を製造する上で比較的によく用いられる。しかし、ラミネート鋼板をイージーオープンエンドとして用いた場合、フィルムが白化するという現象があり問題になることがある。メカニズムの詳細は不明であるが、レトルト処理中にフィルム内部へ水蒸気が透過することが原因である。この白化に対しても、結晶化速度の高い樹脂を使用することで解決が図れる。本発明者らは、加工性の観点から、面配向係数が小さく結晶化速度が高いポリエステル樹脂が好適であることを上述した。さらに、該ポリエステル樹脂として、それを構成する多塩基酸成分の約94～約98モル%をテレフタロイル成分とした共重合化率が低い共重合ポリエステルを用いた。これにより、加熱処理後であっても加工性に優れるイージーオープンエンドが得られることも述べた。レトルト処理による白化に対しても、共重合化率を低めに設定した共重合ポリエステルを用いれば、結晶化速度をさらに高められるので、この欠陥も同時に解決できることを見出した。本発明のラミネート鋼板の場合、一般的なレトルト処理であれば、白化の程度は実用上問題にならない。しかし、より厳しいレトルト処理を施す場合に白化が問題となるケースも想定される。この場合は、1/2結晶化速度が1分以下のものを使用すると好い。あるいは顔料を添加することで解決が図れる。顔料は白化を目立たなくするのみではなく、水蒸気の透過性を下げ、白化そのものを抑制する働きがあるため、透明もしくは色の薄いものも用いることができる。尚、顔料の添加量は本発明の効果を妨げない限り、効果や用途に応じて適宜設定可能である。

本発明の共重合ポリエステル樹脂フィルムは、接着層を介して鋼板表面に被覆してもよく、接着層を介さずに鋼板表面に被覆してもよい。接着層を介さずに鋼板表面に被覆することで、接着層に使用されるエポキシフェノールなどの有害物質を排除し、食品衛生性に優れるポリエチレンテレフタレートの特長を有効に活かすことができる。また、本発明では、共重合ポリエステル樹脂フィルム上に、

フレーバー性の改善、その他の特性付与を目的としてさらに樹脂フィルムを被覆してもよい。

本発明のイージーオープンエンドおよびそれに用いられるラミネート鋼板は、プルトップ・タブ・タイプ缶蓋、ステイオン・タブ・タイプ缶蓋、あるいはフルオープン・タイプ缶蓋の何れにも適用することができる。

## 実施例

### 「供試材の作製」

金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続鋳造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施し、寸法0.196mm(厚み)×920mm(幅)の冷延鋼帯を使用した。この冷延鋼帯を、脱脂および酸洗した後、電解クロメート処理によって、金属クロム130mg/m<sup>2</sup>、クロム酸化物15mg/m<sup>2</sup>のめっきを施したTin Free Steelを準備した。供試フィルムとして、樹脂種、フィルム厚、1/2結晶化時間の異なるフィルムを準備した。

前記金属板に供試フィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、板温を融点+30℃以上、融点+50℃以下の範囲で加熱し、ラミネートロールで加圧、冷却してラミネートした。ラミネート後、水温75℃の蒸留水中で冷却した。その際に、金属板の加熱温度を連続的に変化させることで、温度に応じて、面配向係数の異なるサンプルを作製し、面配向係数に応じて適宜サンプルを選定し、供試材とした。

樹脂フィルムの1/2結晶化時間、面配向係数を測定した。また作製された供試材に対し、押圧加工後のフィルムの耐食性、耐白化性を評価した。以下に各々の詳細を説明する。

### 「1/2結晶化時間の測定」

1/2結晶化時間の測定は、脱偏光強度法により行った。脱偏光強度法とは、結晶化に伴う体積変化を、偏光透過光強度の変化で測定する方法である。1/2結晶化時間は偏光強度が全変化のちょうど半分になった時まで要する時間に相

当する。具体的には、脱偏光強度測定装置により測定を行ったが、その測定方法は以下である。

鋼板にラミネートあるいは接着させる樹脂フィルムをサンプルホルダーにセットし、これを融点+30℃の温度で5分保持した。次に、融点-10℃以下の一定温度に保持された浴中に落下させ、かつ落下直後より偏光強度を連続的に測定した。この時の偏光強度の変化より、1/2結晶化時間を求めた。この測定を融点-10℃以下より10℃刻みで100℃まで行い、各々の温度で1/2結晶化時間を求め、その内で最小の1/2結晶化時間を1/2結晶化時間とした。

#### 「面配向係数の測定」

アッペ屈折計を用い、光源はナトリウムD線、中間液はヨウ化メチレン、温度は25℃の条件で屈折率を測定した。フィルム面の縦方向の屈折率 $N_x$ 、フィルム面の横方向の屈折率 $N_y$ 、フィルムの厚み方向の屈折率 $N_z$ を求め、下式から面配向係数 $N_s$ を算出した。

$$\text{面配向係数}(N_s) = (N_x + N_y) / 2 - N_z$$

#### 「耐食性試験」

供試材として、印刷工程を想定した空焼(207℃×10分)を施したものと、施さないものを準備した。これらの供試材に、図1(a)の曲面金型(但し、切断溝の断面の曲率半径(R):0.3、0.5および0.8mm)による押圧加工を行い、加工部の最小板厚(鋼板のみの厚さ(t)、最小残厚とも呼ぶ)が50、60、70μmとなるようにした。

次に、スコア加工部を電解液(KCl 1%溶液 常温)に浸し、鋼板と電解液間に6.2Vの電圧をかけた時の電流値を測定した。結果を下記の様に整理し、評価した。

優:最小残厚50、60、70μmの全てで電流値が0.1mA以下

良:最小残厚50μmでの電流値が0.1mA越え、かつ

最小残厚60、70μmのいずれでも電流値が0.1mA以下

可:最小残厚50、60μmのいずれでも電流値が0.1mA越え、かつ

最小残厚  $70\ \mu\text{m}$  での電流値が  $0.1\text{mA}$  以下

不可：最小残厚  $50$ 、 $60$ 、 $70\ \mu\text{m}$  の全てで電流値が  $0.1\text{mA}$  越え

尚、最小残厚が  $60\ \mu\text{m}$  のスコアは、流通 F O E（フルオープン・タイプ缶蓋）では最薄レベルである。

#### 「耐白化試験」

供試ラミネート鋼板を上蓋の形状に成形して準備しておく。 $350\text{cc}$  のスチール缶容器に  $90^\circ\text{C}$  のお湯  $350\text{cc}$  を充填したのち、直ちに準備した上蓋を巻き締めた。缶体温度を  $70^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$  まで冷却し、上蓋を上にしてレトルト試験器に挿入、 $130^\circ\text{C} \times 30$  分の条件でレトルト処理を施した。処理後、白化が認められているか否かを判断し、下記の様に整理し、評点とした。

優：全ての条件において白化せず

良： $0^\circ\text{C}$  の水充填の条件のみ白化が認められる。

可： $70^\circ\text{C}$  の条件のみ白化が認められない。

不可：全ての条件において白化する。

樹脂フィルムの構成及び評価結果を表 1 に記載する



表1

	樹脂種	多塩基酸中のテレ フタロイル成分(モ ル%)	フィルム厚 μm	1/2結晶化時間	面配向係数	耐食性			耐白化性
						金型曲率	空焼なし	空焼あり	
実施例1	PET-I	96	20	3	0.01	0.3	優	優	良
実施例2	PET-I	96	27	3	0.01	0.5	優	優	良
実施例3	PET-I	96	13	3	0.01	0.8	良	良	良
実施例4	PET-I	94	20	4	0.01	0.3	優	優	良
実施例5	PET-I	96	20	3	0.04	0.3	良	良	良
実施例6	PET-PBT①	100	20	1	0.01	0.3	優	可	優
実施例7	PET-PBT②	100	20	0.5	0.01	0.3	優	可	優
実施例8	PET-I	99	20	2	0.01	0.3	優	可	良
実施例9	PET-I	92	20	5	0.01	0.3	可	可	可
実施例10	PBT	100	20	0.2	0.01	0.3	良	良	優
比較例1	PET-I	90	20	6	0.01	0.3	不可	不可	不可
比較例2	PET-I	96	20	3	0.05	0.3	不可	不可	良
比較例3	PP	—	20		0	0.3	不可	不可	良
比較例4	PE	—	20		0	0.3	不可	不可	良

PET-I: テレフタル酸/イソフタル酸/エチレンジグリコール共重合樹脂

PET-PBT①: ポリエチレンテレフタレート(70wt%)とポリブチレンテレフタレート(30wt%)の混合樹脂

PET-PBT②: ポリエチレンテレフタレート(50wt%)とポリブチレンテレフタレート(50wt%)の混合樹脂

PBT: ポリブチレンテレフタレート

PP: ポリプロピレン

PE: ポリエチレン

本発明の要件を満たす実施例 1 ～ 10 は耐食性が良好である。実施例 1 と実施例 8 を比較すると、膜厚や面配向係数は同じであるが、空焼あり条件での耐食性が大きく異なる。これは、共重合ポリエステルを構成する多塩基酸成分中に占めるテレフタロイル成分のモル比率が好適な範囲にある為である。また、実施例は、耐白化性も良好である。特に、実施例 6、7、10 では、結晶化速度が高く、特に優れる。

比較例 1 ～ 4 は、本発明の要件を満たさないもので耐食性が劣る。比較例 1 は、1 / 2 結晶化時間が遅いので、耐食性及び耐白化性が劣る。比較例 2 は、面配向係数が高いので、耐食性が劣る。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明のラミネート鋼板を用いて曲面金型により押圧成形されて得られたイージーオープンエンドは、スコア残厚が薄くしても耐食性に優れるので、開缶性と無補修化を両立できる。このイージーオープンエンドは飲料缶、一般食缶、あるいはその他の幅広い用途に使用可能である。また、このイージーオープンエンドは耐白化性にも優れるので耐白化性が要求される用途への使用にも適する。

## 請求の範囲

1. 鋼板の少なくとも片面上に、1/2結晶化時間が約5分以下で面配向係数が約0.04以下のポリエステル樹脂の皮膜を厚さ約10～約30 $\mu$ mで有し、かつ断面形状が曲率で約0.1～約1mmである切断用の溝を設けたイージーオープンエンド。

2. 前記ポリエステル樹脂が、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸と、エチレングリコールとの重合体である請求項1に記載のイージーオープンエンド。

3. 前記ポリエステル樹脂が、エチレングリコールおよびブチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のグリコールと、テレフタル酸との重合体である請求項1に記載のイージーオープンエンド。

4. 前記ポリエステル樹脂が、共重合ポリエステルである請求項1～3のいずれかに記載のイージーオープンエンド。

5. 前記ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートの混合物である請求項1に記載のイージーオープンエンド。

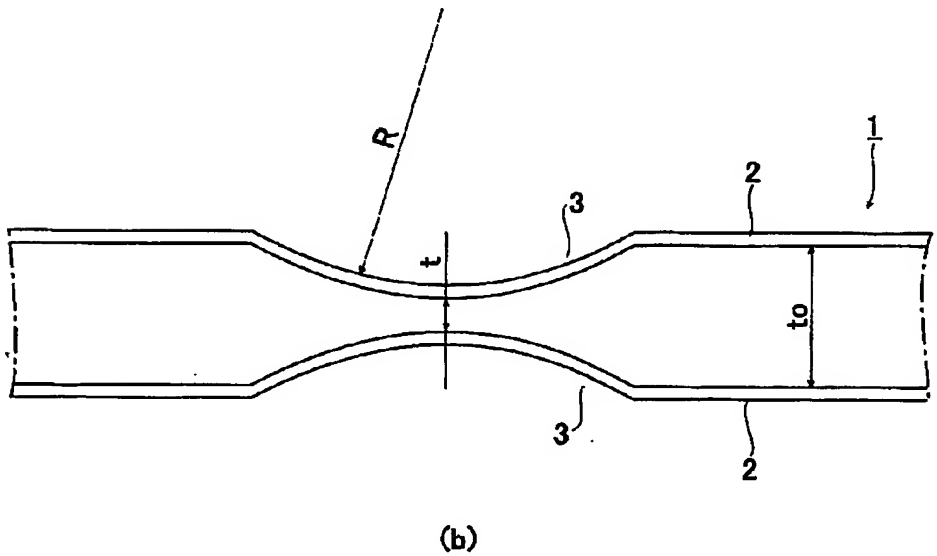
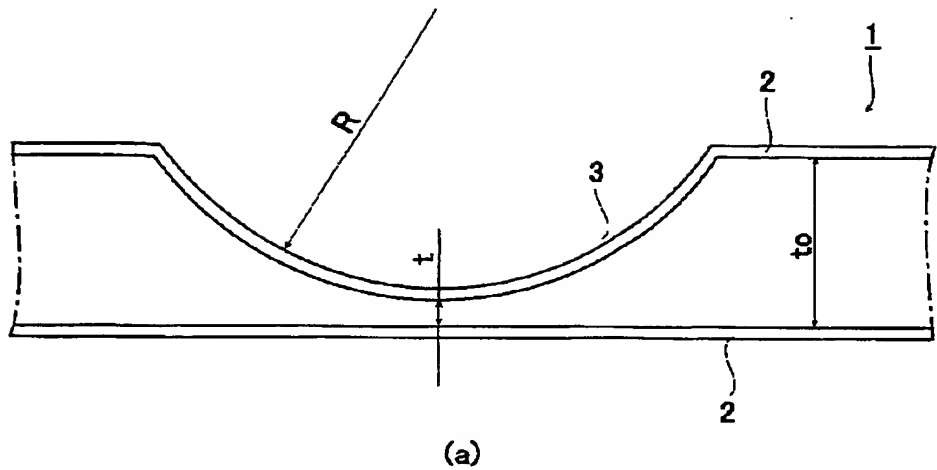
6. 前記ポリエステル樹脂が、その多塩基酸成分の約94～約98モル%がテレフタロイル成分からなる共重合ポリエステルである請求項1に記載のイージーオープンエンド。

7. 前記ポリエステル樹脂が、テレフタル酸、イソフタル酸およびエチレングリコールとの共重合ポリエステルである請求項2または6に記載のイージーオープンエンド。

8. 切断溝の断面形状が、曲率0.1mm以上1.0mm以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋（イージーオープンエンド）に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、1/2結晶化時間が5分以下且つ面配向係数が0.04以下で、厚さ10～30 $\mu$ mのポリエステル樹脂からなることを特徴とするラミネート鋼板。

9. 切断溝の断面形状が、曲率0.1mm以上1.0mm以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる共重合ポリエステル樹脂であり、前記ジカルボン酸成分のうち94モル%以上98モル%未満がテレフタル酸からなり、面配向係数が0.04以下であり、厚さ10～30 $\mu$ mの共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とするラミネート鋼板。

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B65D17/28, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B65D17/00-17/52, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-318734 A (NKK Corp.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-9
Y	JP 9-309146 A (Toray Industries, Inc.), 02 December, 1997 (02.12.97), Par. Nos. [0005] to [0008]; Figs. 1, 4 (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-120268 A (Toray Industries, Inc.), 23 April, 2002 (23.04.02), Par. No. [0028] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 August, 2004 (23.08.04)

Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007318

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-356568 A (Teijin Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claim 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 9-300567 A (Toray Industries, Inc.), 25 November, 1997 (25.11.97), Par. No. [0007] (Family: none)	2, 4, 7, 9
Y	JP 2002-179061 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Par. Nos. [0023] to [0030] (Family: none)	3-5, 7
Y	JP 6-192401 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claim 5 (Family: none)	6, 7, 9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B65D17/28, B32B15/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B65D17/00-17/52, B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-318734 A (日本鋼管株式会社), 2000. 11. 21, 全文, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 9-309146 A (東レ株式会社), 1997. 12. 02, 段落【0005】-【0008】, 図1, 図4 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-120268 A (東レ株式会社), 2002. 04. 23, 段落【0028】 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷治 和文

3N

9422

電話番号 03-3581-1101 内線 3361



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-356568 A (帝人株式会社) , 2002. 12. 13, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 9-300567 A (東レ株式会社) , 1997. 11. 25, 段落【0007】 (ファミリーなし)	2, 4, 7, 9
Y	JP 2002-179061 A (東洋製罐株式会社) , 2002. 06. 26, 段落【0023】 - 【0030】 (ファミリーなし)	3-5, 7
Y	JP 6-192401 A (三菱化成株式会社) , 1994. 07. 12, 【請求項 5】 (ファミリーなし)	6, 7, 9